



Preparation of Superhydrophobic Silica Aerogel with High Adsorption Capacity of Organic Pollutants

D. Yaballoie¹, Z. Daneshfar^{2*}

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Yazd University

2- Assistant Professor of Chemical Engineering, Yazd University

Email: daneshfar@yazd.ac.ir

Abstract

Silica aerogels can be used as adsorbents to remove organic pollutants due to their porous microstructure and outstanding properties such as low density and high porosity. However, their application is limited due to the high cost of production. Therefore, it is recommended to use the inexpensive precursor of glass water and the low-cost ambient pressure drying. In this study, the hydrophobic mesoporous silica aerogel was prepared by water glass (WG) and methyltriethoxysilane (MTES) co-precursor with molar ratio of MTES / WG = 1.5 through the sol-gel method followed by pressure drying which used as an adsorbent. The results showed that the optimal conditions of pH = 8.5, two-stage aging, sodium ion washing, and most importantly, the use of cetyltrimethylammonium bromide as a surfactant led to the preparation of an aerogel with outstanding properties such as a low density (0.102 g/cm³), high contact angle (140°), porosity (95%), high specific area (1588 m²/g), and the average pore size of 5.7 nm. The adsorption capacity of aerogels was measured in 6 different solvents: gasoline, oil, hexane, toluene, chloroform and ethanol. The results of adsorption capacity showed that the prepared aerogel absorbed oil about 20 times, gasoline about 5.9 times, toluene about 4.4 times, and hexane about 2.7 times more than activated carbon. Repeatable adsorption characteristics of the samples were also checked by performing cycling tests for crude oil and concluded that the aerogel kept its original shape and structure until the sixth cycle and the absorption capacity showed a very small decrease until the fourth cycle.

Received: 19 June 2023

Accepted: 24 December 2023

Page Number: 59-73

Keywords:

Silica Aerogel, Adsorption,
Organic Pollutant,
Water Glass,
Ambient Pressure Drying

Please Cite this Article Using:

Yaballoie, D., & Daneshfar, Z. (2024). Preparation of Superhydrophobic Silica Aerogel with High Adsorption Capacity of Organic Pollutants. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(135), 59-73, [In Persian].



تهیه آتروژل سیلیکای فوق آب گریز با ظرفیت بالای جذب آلاینده‌های آلی

داود یلویی^۱، زهرا دانش فر^{۲*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه یزد

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه یزد

پیام‌نگار: daneshfar@yazd.ac.ir

چکیده

از آتروژل‌های سیلیکا به دلیل ریزساختار متخلخل و خواص برجسته مانند چگالی کم، تخلخل زیاد به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود. با این حال، کاربرد آن‌ها به دلیل هزینه بالای تولید محدود شده است. بنابراین، استفاده از پیش‌ماده ارزان‌بهای آب شیشه و فرایند کم هزینه خشک کردن در فشار محیط پیشنهاد می‌شود. در این مطالعه، آتروژل سیلیکای مزومتخلخل آب‌گریز با استفاده از دو پیش‌ماده آب شیشه و متیل تری‌اتوکسی سیلان در نسبت مولی $MTES/WG=1/5$ با روش خشک کردن در فشار محیط تهیه و به عنوان جاذب استفاده می‌شود. نتایج نشان داد که شرایط بهینه $pH=8/5$ پیرسازی دومرحله‌ای، شست‌وشوی یون سدیم و از همه مهم‌تر استفاده از عامل فعال سطحی CTAB منجر به تهیه آتروژل با خواص برجسته مانند چگالی کم $0/102$ گرم بر سانتی‌متر مکعب، زاویه تماس زیاد 140° ، تخلخل زیاد 95% ، مساحت ویژه زیاد 1588 متر مربع بر گرم و متوسط اندازه حفره‌ها به طور متوسط $5/7$ نانومتر شد. ظرفیت جذب آتروژل‌ها در 6 حلال مختلف بنزین، نفت، هگزان، تولوئن، کلروفرم و اتانول اندازه‌گیری شد. نتایج ظرفیت جذب نشان داد که آتروژل تهیه‌شده روغن را حدود 20 برابر، بنزین را حدود $5/9$ برابر، تولوئن را حدود $4/4$ برابر و هگزان را حدود $2/7$ برابر بیشتر از کربن فعال جذب کرد. ویژگی جذب تکرارپذیر نیز با انجام آزمایش‌های چرخه‌ای برای نفت خام نشان داد که آتروژل، شکل و ساختار اصلی خود را تا چرخه ششم حفظ می‌کند و ظرفیت جذب تا چرخه چهارم کاهش بسیار کمی را نشان می‌دهد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۰۳

شماره صفحات: ۷۳ تا ۵۹

کلیدواژه‌ها:

آتروژل سیلیکا،

جذب،

آلاینده‌های آلی،

آب شیشه،

خشک کردن در فشار محیط

* یزد، دانشگاه یزد، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

استناد به مقاله:

یلویی، داود، و دانش فر، زهرا. (۱۴۰۳). تهیه آتروژل سیلیکای فوق آب‌گریز با ظرفیت بالای جذب آلاینده‌های آلی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۵)، ۷۳-۵۹.

آلاینده‌های آلی یکی از آلودگی‌های آب‌های سطحی و زیرزمینی محسوب می‌شوند که خطر زیادی برای زیست‌بوم و سلامت انسان دارند. درمقایسه با روش‌های جداسازی مرسوم، فرایند جذب به دلیل سادگی و بازدهی زیاد روش رایج برای حذف آلاینده‌های آلی است. زئولیت‌ها، کربن فعال، سرامیک‌ها، هیبریدهای متخلخل معدنی و آئروژل‌ها به لطف خواص ذاتی ارزشمند مواد متخلخل مانند تخلخل بالا، مساحت ویژه زیاد و توزیع اندازه حفره‌های قابل تنظیم به عنوان جاذب استفاده می‌شوند [۱-۲]. از این مواد، فقط کربن فعال دانه‌بندی شده^۱ به صورت تجاری استفاده می‌شود. با این حال، GAC دارای کاستی‌هایی مانند سینتیک کند و ظرفیت حذف محدود است. بنابراین، جست‌وجو برای مواد جذب بهتر که ظرفیت جذب بالا و سرعت جذب (بازده) بالایی دارند، ادامه دارد. آئروژل‌های سیلیکای آب‌گریز درمقایسه با جاذب‌های کلاسیک مانند GAC دارای خواص یگانه‌ای هستند [۳]. آئروژل‌های سیلیکای، به دلیل ساختار ویژه خود و خواصی مانند چگالی کم، تخلخل زیاد، ثابت دی‌الکتریک پایین و هدایت حرارتی کم، در طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند مواد کامپوزیتی، جاذب‌ها، حسگرها، کاتالیزورها استفاده می‌شوند [۴-۷]. به‌طور کلی، آئروژل‌های سیلیکای با استفاده از آب‌کافت و تراکم آلکوکسیدهای سیلیکون برای به‌دست آوردن ژل و خشک کردن برای حذف حلال ساخته می‌شوند [۸]. متأسفانه، مواد خام مانند تترا اتیل ارتوسیلیکات^۲ مورد استفاده برای ساخت این‌گونه مواد گران و سمی است. برای کاهش هزینه‌های آماده‌سازی و خطرهای زیست‌محیطی، می‌توان منابع سیلیکونی ارزان‌قیمت مانند سیلیکا هیدروسول [۹] و محلول سدیم سیلیکات (معروف به آب‌شیشه^۴) [۱۰] استفاده کرد. از سوی دیگر، روش خشک کردن فوق بحرانی^۵ برای ساخت آئروژل‌های سیلیکا با حذف مناسب کشش سطحی حلال و هم‌چنین گرادیان فشار موبینگی که در دیواره‌های حفره‌های ژل‌های مرطوب ایجاد می‌شود و از ترک خوردگی و انقباض ژل‌ها اجتناب می‌شود، دارای محدودیت‌های ایمنی است. اتوکلاوهای پرهزینه که در دما و فشار بالا به منظور تخلیه حلال استفاده می‌شود، می‌تواند یک خطر ایمنی در طول تولید محصولات آئروژل باشد. از این‌رو روش خشک کردن

در فشار محیط^۶ که از نظر ایمنی و سادگی قابل رقابت است، برای تهیه آئروژل سیلیکا در طول سالیان متمادی به‌طور گسترده مطالعه است. بدین منظور: ۱. استفاده از مواد اصلاح سطح روی ژل با استفاده از سیلان‌ها [۱۱]، ۲. استفاده از یک پیش‌ماده آبدوست و آب‌گریز [۱۲] و ۳. افزودن مواد فعال سطحی^۷ سازگار در طول سنتز [۱۳]، روی کردهایی هستند که در روش خشک کردن APD لازم است تا از فروپاشی حفره‌های ژل و ترک خوردن آئروژل جلوگیری کرد. در مورد اول طی واکنش‌های سیلان‌شدن بعد از تشکیل ژل سیلیکا، گروه‌های قطبی سیلانول با گروه‌های غیرقطبی از سیلان، جای‌گزین می‌شوند. تاکنون از چندین عامل سیلان برای این منظور استفاده شده و در میان آن‌ها سیلان‌های تک‌عاملی مانند تری‌متیل کلروسیلان^۸، هگزامتیل دیسیلانان^۹ به‌عنوان مؤثرترین سیلان شناخته شده‌اند [۱۵-۱۴ و ۱۱]. علاوه بر این، سیلان‌های سه‌عاملی مانند متیل تری متوکسی سیلان^{۱۰} یا متیل تری اتوکسی سیلان^{۱۱} نیز در چندین مطالعه بررسی شدند [۱۶]. با این حال، بسیاری از آن‌ها گزارش کرده‌اند که آئروژل‌های سیلیکای اصلاح‌شده با این سیلان‌های سه‌عاملی، ریزساختار متراکم‌تر با سطح کمتر و درجه آب‌گریزی کمتری درمقایسه با عوامل تک‌عاملی دارند [۱۷، ۱۱]. در مورد دوم از آلکوکسی سیلان سه‌عاملی مانند متیل تری متوکسی سیلان / متیل تری اتوکسی سیلان (MTMS/MTES)، اتیل تری متوکسی سیلان^{۱۲} یا وینیل تری متوکسی سیلان^{۱۳} به‌عنوان یک پیش‌ماده منفرد یا از دو پیش‌ماده آبدوست و آب‌گریز برای تشکیل ژل سیلیکا استفاده می‌شود که مسأله جدایش فازی در مورد آن‌ها مطرح است. برای کاهش جدایش فازی از مواد فعال سطحی استفاده می‌شود [۱۸]. در رویکرد سوم مواد فعال سطحی توانایی تشکیل میسل‌ها را در غلظت‌های معین در طول آب‌کافت افزایش می‌دهند، که ادغام فاز آبی را در حوزه‌های میسلی در فاز آلی تسهیل می‌کند و منجر به کاهش شدید کشش سطحی می‌شود [۱۹]. به‌عنوان مثال ستیل تری متیل آمونیوم بروماید CTAB^{۱۴} یکی از متداول‌ترین مواد فعال سطح کاتیونی مورد استفاده است که باعث تغییر ساختار

6. Ambient Pressure Drying

7. Surfactant

8. Trimethylsilylchloride

9. Hexamethyldisilazane

10. Methyltrimethoxysilane

11. Methyltriethoxysilane

12. Ethoxytrimethylsilane

13. Vinyltrimethoxysilane

14. Cetyltrimethylammonium Bromide

1. Granulated Activated Carbon

2. Tetraethyl Orthosilicate

3. Silicahydrosol

4. Waterglass

5. Supercritical Drying

اسکلت ژل از ریزساختار گرانول به لیفی پیوسته با افزایش تدریجی غلظت می‌شود [۱۹]. یکی دیگر از برتری‌های استفاده از CTAB در طول سنتز آئروژل‌های سیلیکا کاهش میزان جداسازی فازی است که در نتیجه استفاده از پیش‌سازهای آلی و آب به‌عنوان حلال به‌وجود می‌آید و باعث ارتقای امتزاج‌پذیری آب و اجزای آلی موجود است، بنابراین بر آب‌گریزی شبکه‌های سیلوکسان تشکیل‌شده غلبه می‌کند [۲۰]. مطالعات زیادی برای تهیه آئروژل سیلیکا به‌عنوان جاذب با استفاده از دو پیش‌ماده تهیه شده‌است که در اکثر موارد از پیش‌ماده‌های سمی و گران‌قیمت TEOS به‌همراه سیلان‌های دیگر مانند MTES، MTMS و فنیل تری‌اتوکسی سیلان^۱ به‌عنوان پیش‌ماده دوم استفاده شده و یا از روش خشک‌کردن فوق بحرانی استفاده شده‌است [۲۱-۲۳]. در این پژوهش، آئروژل سیلیکای آب‌گریز بر پایه پیش‌ماده آب‌شیشه و متیل تری‌اتوکسی سیلان با نسبت مولی $MTES/WG = 1/5$ با روش خشک‌کردن در فشار محیط تهیه شد. مشخصه‌های مختلفی مانند pH محلول، دما، ماهیت حلال و افزودنی مورد استفاده، شرایط پیرسازی و غیره بر خواص و ریزساختار آئروژل تأثیر می‌گذارد. هم‌چنین به‌خوبی شناخته شده‌است که عملکرد جذب تحت تأثیر ریزساختار (از نظر توزیع اندازه حفره، حجم حفره و مساحت سطح) و آب‌گریزی است. بنابراین برای به‌دست‌آوردن آئروژل سیلیکای آب‌گریز با قابلیت جذب عالی، بهینه‌سازی مشخصه‌های سنتز مانند pH برای کنترل آب‌کافت و تراکم دو پیش‌ماده، شرایط پیرسازی، شست‌وشوی یون سدیم و استفاده از ماده فعال سطحی CTAB برای کنترل جدایش فازی بسیار مهم است. در نهایت میزان جذب آئروژل‌ها در ترکیبات آلی مختلف بنزین، نفت، هگزان، تولوئن، کلروفرم و اتانول اندازه‌گیری و با نتایج جذب آئروژل‌های تهیه‌شده در مطالعات دیگر و جاذب کربن فعال مقایسه می‌شود. استفاده از پیش‌ماده آب شیشه ارزان‌قیمت همراه با خشک‌کردن APD، هزینه این روش فرایند آماده‌سازی را کاهش می‌دهد.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد

از مواد خام آب شیشه (۲۸٪ وزنی، $Na_2O: SiO_2 = 1:3.33$) و متیل تری‌اتوکسی سیلان MTES به‌عنوان پیش‌ماده، اتانول به‌عنوان

1. Phenyltriethoxysilane

حلال، محلول آمونیاک ۲۵ درصد وزنی و اسید کلریدریک به‌عنوان کاتالیزور، ستیل تری‌متیل آمونیوم بروماید به‌عنوان ماده فعال سطحی و آب دیونیزه برای تهیه آئروژل سیلیکا استفاده شد. مواد مورد نظر از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

۲-۲ آماده‌سازی نمونه

در این مطالعه، آئروژل‌های سیلیکا به‌وسیله دو پیش‌ماده با نسبت مولی $MTES/WG = 1/5$ با فرایند سل-ژل دومرحله‌ای اسید-باز و خشک‌کردن در فشار محیط تهیه شد. ابتدا WG در آب دیونیزه رقیق شد و سپس با ۲ میلی‌لیتر هیدروکلراید غلیظ در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه برای به‌دست‌آوردن محلول A مخلوط شد. پیش‌ماده MTES، اتانول و هیدروکلراید در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط می‌شود تا محلول B به‌دست آید. در مرحله دوم، دو محلول A و B به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط و محلول آمونیاک به‌عنوان کاتالیزور بازی تحت هم‌زدن شدید مخلوط شدند. بعد از تشکیل ژل، درون فلاسک ۱۰۰ میلی‌لیتری و در مرحله پیری قرار گرفت. سپس هیدروژل دو بار با استفاده از آب دیونیزه هر بار به مدت ۸ ساعت شست‌وشو شد تا یون سدیم از درون ژل خارج شود. در مرحله بعد تبادل حلال در دو مرحله با اتانول و نرمال-هگزان انجام گرفت. در نهایت ژل به‌دست‌آمده تحت فشار محیط در دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰°C هر کدام به مدت یک ساعت خشک شد تا آئروژل سیلیکا به‌دست آید.

۲-۳ تعیین مشخصات

چگالی توده آئروژل براساس جرم و حجم طبق روش پیشنهادی Pan et al. اندازه‌گیری شد [۲۴]. آئروژل سیلیکا آسیاب شد و به‌صورت پودر درآمد و سپس با الک ۲۰۰ مش الک‌شد و در نهایت پودرهایی با اندازه ۷۰ میکرومتر یا کمتر به‌دست‌آمد. این پودرها در یک استوانه مدرج پر شد و حجم آئروژل سیلیکا به‌دست‌آمد. تخلخل آئروژل با معادله (۱) اندازه‌گیری شد:

$$Porosity = (1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}) \times 100 \quad (1)$$

ρ_b چگالی توده است و ρ_s چگالی اسکلت آئروژل است که معمولاً ۲/۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب در نظر گرفته می‌شود [۲۳]. ریزساختار

که حداقل سرعت واکنش آبکافت در $pH=7$ و برای تراکم در pH حدود ۴-۵ است. بنابراین در pH کمتر از ۵، واکنش آبکافت مطلوب است و مرحله محدودکننده سرعت واکنش تراکم است. در این محدوده pH ، تعداد زیادی از مونومر سیلیکای حاوی گروه‌های واکنش پذیر $Si-OH$ به‌طور هم‌زمان تشکیل می‌شود. در pH بالاتر از ۵، واکنش آبکافت محدودکننده سرعت است. همچنین آئروژل‌های تهیه‌شده در شرایط اسیدی یا خنثی سفتی بیشتری دارند [۲۶-۲۷]. برای بررسی اثر pH ، آئروژل‌هایی در pH های مختلف (۶)، (۷/۵) و (۸/۵) تهیه شدند. همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، زمان ژل شدن با افزایش pH ، کاهش می‌یابد و بیشترین زمان ژل شدن در $pH=6$ است. نتایج جذب در سه حلال مختلف (جدول (۱)) نشان می‌دهد که آئروژل تهیه‌شده در pH بازی (۸/۵)، ظرفیت جذب بیشتری نسبت به دو آئروژل دیگر دارد. با توجه به یکسان بودن زاویه تماس که بیانگر آب‌گریزی تقریباً یکسان در هر سه نمونه است (شکل (۱))، می‌توان نتیجه گرفت که آئروژل تهیه‌شده در شرایط بازی، حجم حفره و مساحت ویژه بیشتری نسبت به دو آئروژل دیگر دارد. این نتیجه با مطالعات قبلی سازگار است که آئروژل‌های تهیه‌شده در شرایط بازی، اتصالات سیلوکسان بیشتر و در نتیجه شبکه قوی‌تری دارند [۲۸]. همچنین گزارش شده است که استفاده از کاتالیزور بازی منجر به ژل شدن سریع‌تر نسبت به جدایش فاز ماکروسکوپی شده که دلیل آن pH بالاتر محلول است [۲۹]. بنابراین به نظر می‌رسد که در شرایط بازی، آئروژل تشکیل شده حجم حفره بیشتری دارد و در نتیجه ظرفیت جذب بالاتری نشان می‌دهد.

آئروژل سیلیکا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، EVO 15، شرکت ZEISS، آلمان) بررسی شد. همچنین سطح ویژه با دستگاه جذب-وا جذب نیتروژن (BELSORP Mini II، ژاپن) تعیین شد. میانگین قطر حفره و توزیع اندازه حفره براساس روش (Barrett-Joyner-Halenda) تعیین شد. آب‌گریزی آئروژل‌ها با اندازه‌گیری زاویه تماس (θ) به دست آمد.

۲-۴ عملکرد جذب

خاصیت جذب آئروژل‌های سیلیکا در شش ترکیب آلی مطالعه شد: اتانول، n-هگزان، تولوئن، کلروفرم، نفت خام و بنزین. آئروژل‌های سیلیکا در یک ظرف حاوی یک ترکیب آلی قرار داده و به مدت ۶۰ دقیقه غوطه‌ور شدند. سپس آئروژل‌ها برداشته و از ترکیب جذب‌نشده خارج شدند. شدت جذب q با وزن کردن آئروژل (با دقت 10^{-3} گرم) قبل از جذب m_1 و بلافاصله پس از جذب m_2 مطالعه شد [۲۳، ۲۵]. برای دستیابی به نتایج دقیق، اندازه‌گیری‌های جذب در شرایط تعادل انجام شد.

$$q = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \quad (2)$$

۳. نتایج و بحث

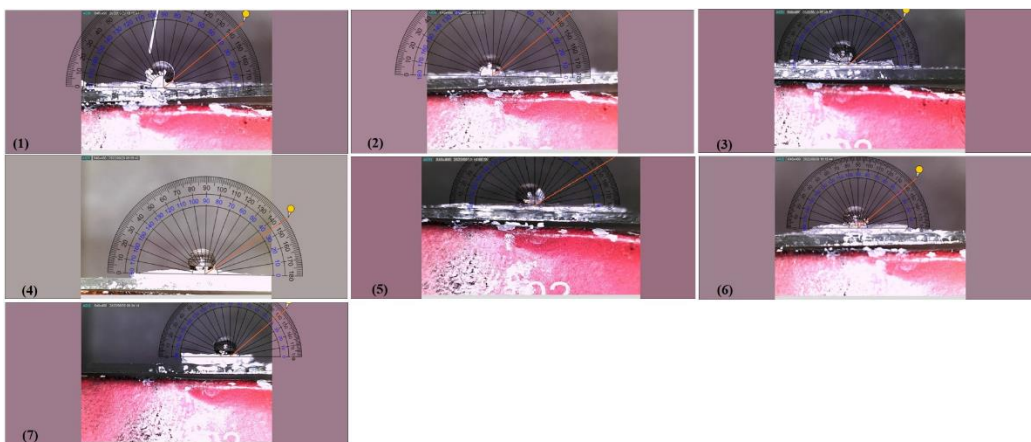
۳-۱ بررسی اثر تغییر pH

پرواضح است که مقدار pH بر سرعت ژل شدن - به دلیل تأثیر بر واکنش‌های آبکافت و تراکم - اثر می‌گذارد. مطالعات نشان می‌دهند

جدول ۱. اثر pH بر زمان ژل، آب‌گریزی و خواص جذب آئروژل سیلیکا.

Table 1. Effect of pH on gel time, hydrophobicity and absorption properties of silica aerogel.

pH	Ethanol (gr/gr)	Hexane (gr/gr)	Gasoline (gr/gr)	Gel time (min)	Contact angle (°)
6	2.1	1.5	2	25	140
7.5	2.8	2.8	3	14	140
8.5	3.5	3.2	3.2	8	140



شکل ۱. تصاویر قطره آب بر روی آئروژل‌های تهیه‌شده در شرایط مختلف: (۱) pH=۶، (۲) pH=۷/۵، (۳) pH=۸/۵، (۴) پیرسازی یک‌مرحله‌ای، (۵) پیرسازی دومرحله‌ای، بدون شست‌وشوی یون سدیم، (۶) در غیاب CTAB، (۷) در حضور CTAB.

Figure 1. Images of water drops on aerogels prepared in different conditions: (1) pH=6, (2) pH=7.5, (3) pH=8.5, (4) one-stage aging, (5) two-stage aging stepwise and without sodium ion washing, (6) in the absence of CTAB, (7) in the presence of CTAB.

۲-۳ بررسی اثر شرایط پیرسازی

بعد از بهینه‌سازی اثر pH، اثر دمای پیرسازی بررسی شد. آئروژل تهیه‌شده در pH=۸/۵ به‌گونه‌ای تهیه شد که ابتدا ۲ ساعت در ۲۵°C و سپس به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰°C فرایند پیرسازی انجام شد، آئروژلی دیگری با شرایط یکسان اما با ۱۲ ساعت پیرسازی در دمای ۲۵°C تهیه شد؛ نتایج حاصل از جذب و آب‌گریزی در جدول (۲) آورده شده‌است.

از نتایج جدول (۲) پیدا است که کاهش دمای پیرسازی و افزایش زمان پیرسازی، میزان جذب کمتر می‌شود، درحالی‌که تأثیری بر میزان آب‌گریزی ندارد. بنابراین به نظر می‌رسد که در پیرسازی دومرحله‌ای در دمای ۶۰°C واکنش‌های تراکم بیشتری انجام گرفته که منجر به افزایش اتصالات سیلوکسان در آئروژل و افزایش تعداد حفره‌ها می‌شود.

۳-۳ بررسی اثر شست‌وشوی یون سدیم

باگات و همکارانش مراحل اصلاح سطح، تبادل حلال و حذف یون سدیم را به‌طور هم‌زمان در یک مرحله با غوطه‌ور کردن هیدروژل (برپایه آب شیشه) در یک حلال غیر قطبی مانند n-هگزان انجام دادند. آنان گزارش کردند که در طی این فرایند، یون‌های سدیم موجود در هیدروژل با آب حفره‌ها جابه‌جا و حذف می‌شوند [۳۰]. بنابراین برای بررسی این‌که آیا یون سدیم در مرحله تبادل حلال با نرمال هگزان از حفره‌های ژل خارج می‌شود، اثر شست‌وشو بررسی شد. آئروژل در pH=۸/۵ و پیرسازی دومرحله‌ای در دماهای ۲۵°C و ۰°C تهیه شد، قبل از تبادل حلال، شست‌وشوی آئروژل با آب دیونیزه در مدت زمان ۸ ساعت (دو مرتبه) انجام گرفت. در جدول (۳) خواص آئروژل‌های تهیه‌شده در دو حالت شست‌وشو و بدون شست‌وشو نشان داده شده‌است.

جدول ۲. اثر شرایط پیری بر آب‌گریزی و خواص جذب آئروژل سیلیکا.

Table 2. Effect of aging conditions on hydrophobicity and absorption properties of silica aerogel.

Aging condition	Ethanol (gr/gr)	Hexane (gr/gr)	Gasoline (gr/gr)	Contact angle (°)
Two step:25-60 °C	3.5	3.2	3.2	145
One step:25 °C	3	2.7	2.8	145

جدول ۳. اثر شست و شوی یون سدیم بر خواص آئروژل سیلیکا.

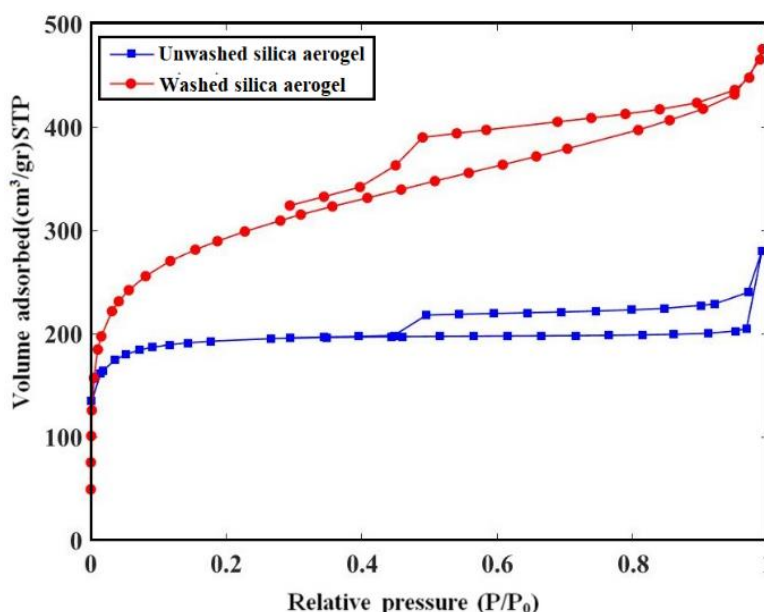
Table 3. The effect of sodium ion washing on the properties of the silica aerogel.

Sample	Bulk density (g/cm ³)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /gr)	Pore diameter (nm)
washed silica aerogel	0.15	1057	0.72	2.75
Unwashed silica aerogel	0.26	745	0.42	2.2

ایزوترم‌های جذب برای آئروژل‌های بسیار متخلخل از نوع IV هستند. آئروژل‌ها اغلب دارای حفره‌هایی در اشکال و اندازه‌های مختلف هستند که باریک و گسترده توزیع شده‌اند. این حفره‌ها ممکن است به یکدیگر متصل شوند و شبکه پیچیده‌ای از حفره‌ها ایجاد کنند. وجود انقباضات که دفع از حفره‌های به هم پیوسته بزرگتر را تنظیم می‌کند، باعث ایجاد حلقه پسماند می‌شود که مشخصه ایزوترم نوع IV است. حلقه پسماند H₄ نیز برای مواد پیچیده با هر دو میکرو و مزوحفره همراه است [۳۱].

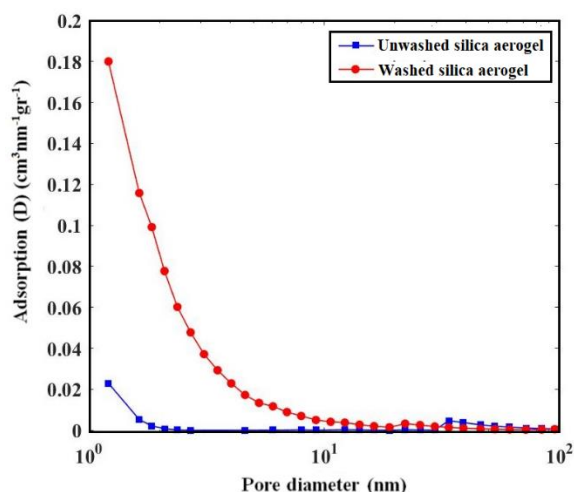
چنان که پیدا است میزان حفره‌های آئروژل بعد از شست و شو افزایش یافته است (شکل (۳)). هم‌چنین محدوده اندازه حفره‌ها در آئروژل شست و شو داده شده، گسترده‌تر (۳۰-۱.۲ نانومتر) از نمونه بدون شست و شو (۵-۲/۱ نانومتر) است.

باتوجه به جدول (۳) آشکار است که شست و شوی آئروژل قبل از تبادل حلال به دلیل این که یون سدیم موجود در حفره‌های آئروژل خارج شده، سبب بهتر شدن خواص فیزیکی آن می‌شود. بنابراین مساحت ویژه، حجم حفره و اندازه حفره افزایش می‌یابد و چگالی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. شکل (۲) نمودار حاصل از جذب و واجذب نیتروژن برای این دو نمونه است. باتوجه به نمودار مشخص است که ایزوترم هر دو آئروژل بین نوع I و IV با حلقه پسماند نوع H₄ است که نشان دهنده وجود میکرو و مزوحفره در این آئروژل است. ایزوترم نوع I مشخصه مواد میکرو حفره یا موادی که حاوی حفره‌های ریز با سطح خارجی نسبتاً کوچک است. ایزوترم IV دارای حلقه پسماند است که به معنای این است که مولکول‌های جاذب نسبت به نمونه میل ترکیبی بالاتری با یکدیگر دارند و از همین روی، تراکم مویبگی از خود نشان می‌دهند. بیشتر



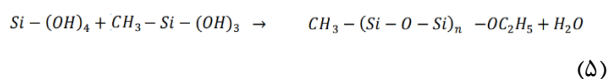
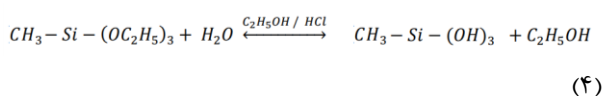
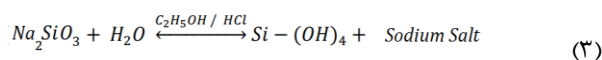
شکل ۲. ایزوترم جذب / واجذب نیتروژن آئروژل سیلیکا شست و شو داده شده و بدون شست و شو.

Figure 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherm of washed and unwashed silica aerogel.



شکل ۳. نمودار توزیع اندازه حفره‌های آئروژل سیلیکای شست‌وشو داده‌شده و بدون شست‌وشو.

Figure 3. Pore size distribution of washed and unwashed silica aerogel.



حضور گروه‌های آب‌گریز متیل منجر به جدایی فازی بین گونه‌های سیلیکا شده، باعث تشکیل ذرات ثانویه کوچک می‌شود. از تجمعات این ذرات ثانویه، خوشه‌هایی از ذرات تشکیل شده و حفره‌هایی با اندازه میکرو ساخته شده‌است. از تجمعات این خوشه‌ها، حفره‌های در محدوده مزو و ماکرو تشکیل می‌شود. علاوه بر این، گروه‌های متیل غیر قابل آبکافت تأثیر منفی بر میزان اتصال عرضی سیلوکسان شبکه آئروژل دارد؛ درحالی‌که پیش‌ماده آب‌گریز MTES باعث

از آنجایی‌که با شست‌وشوی آئروژل، مساحت ویژه، میزان و اندازه حفره‌ها افزایش می‌یابد و مقدار زاویه تماس افزایش اندکی نشان داده، در نتیجه انتظار می‌رود که میزان جذب بالاتری نشان دهد. همان‌طور که در جدول (۴) مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب برای همه ترکیبات آلی حدود ۲ تا ۳ برابر افزایش یافته‌است.

۴-۳ بررسی اثر عامل فعال سطحی CTAB

واکنش‌های آبکافت و تراکم برای پیش‌ماده‌های WG و MTES می‌تواند به صورت زیر انجام شود. با اسیدی شدن پیش‌ماده سدیم سیلیکات، اسید سیلیسیک تولید شده‌است. هم‌چنین MTES تحت کاتالیزور اسیدی آبکافت شده و محصولات هیدرولیتیک مربوطه تولید می‌شود. با واکنش تراکم بین گروه‌های سیلانول از دو پیش‌ماده و ایجاد اتصالات سیلوکسان، ژل سیلیکا تشکیل می‌شود و در این صورت گروه‌های آلی متیل (-CH₃) در پیش‌ماده MTES به سطح ژل، متصل و باعث آب‌گریزی آن می‌شوند.

جدول ۴. ظرفیت جذب و آب‌گریزی آئروژل سیلیکای شست‌وشو داده‌شده و بدون شست‌وشو.

Table 4. Adsorption capacity and hydrophobicity of washed and unwashed silica aerogel.

Preparation condition	Ethanol (gr/gr)	Hexane (gr/gr)	Gasoline (gr/gr)	Contact angle (°)
washed silica aerogel	9	5.6	7.9	140
Unwashed silica aerogel	3.5	3.2	3.2	145

مشخصی CTAB افزوده شد. در شکل (۴) تصاویر ظاهری هر دو آئروژل در حضور و غیاب CTAB نشان داده شده‌است. چنان‌که پیدا است هر دو آئروژل تهیه‌شده به‌صورت یکپارچه و مونولیت است، آئروژل بدون CTAB ساختار ضعیفی دارد و به‌آسانی شکسته می‌شود؛ در صورتی‌که آئروژل با CTAB استحکام بیشتری دارد. خواص فیزیکی و جذب آئروژل تهیه‌شده در غیاب و حضور CTAB در جداول (۵) و (۶) نشان داده شده‌است.

آب‌گریزی آئروژل شده، کاهش انقباض و جمع‌شدگی حفره‌ها در موقع خشک‌شدن را در پی دارد [۲۳]. حضور پیش‌ماده WG باعث اتصالات سیلوکسان بیشتر شده که به‌دلیل واکنش‌های تراکم بیشتر بین گونه‌های سیلیکا است و در نتیجه، حفره‌های مزو و میکرو زیادی تشکیل می‌شود. بنابراین با افزودن CTAB و کنترل جدایش فازی انتظار می‌رود که پیش‌ماده آب شیشه منجر به اتصالات سیلوکسان بیشتر و پیش‌ماده MTES منجر به آب‌گریزی در آئروژل شود. بدین منظور در تهیه آئروژل در مراحل اختلاط دو پیش‌ماده، میزان



شکل ۴. تصویر ظاهری از آئروژل سیلیکا در غیاب (۱) و حضور CTAB (۲).

Figure 4. Appearance of silica aerogel in the absence (1) and presence of CTAB (2).

جدول ۵. اثر افزودن CTAB بر خواص آئروژل سیلیکا.

Table 5. CTAB effect on the silica aerogel properties.

Sample	Bulk density (g/cm ³)	Porosity (%)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /gr)	Pore diameter (nm)
Silica aerogel (presence of CTAB)	0.0120±0.102	95	1588	2.26	5.69
Silica aerogel (absence of CTAB)	0.02±0.15	93	1057	0.72	2.77

جدول ۶. میزان جذب آئروژل سیلیکا در غیاب و حضور CTAB.

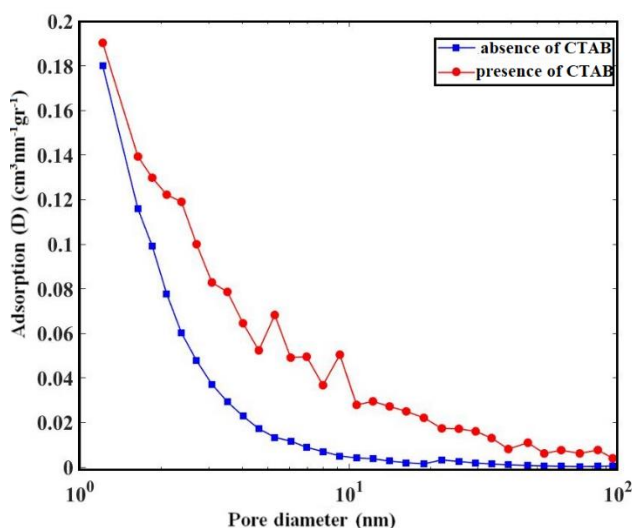
Table 6. Adsorption capacity of silica aerogel in the absence and presence of CTAB.

Sample	Toluene (gr/gr)	Crude-Oil (gr/gr)	Ethanol (gr/gr)	Hexane (gr/gr)	Gasoline (gr/gr)
Silica aerogel (absence of CTAB)	1.12±5.4	0.95±7	1.85±9	1.1±5.6	1.35±7.9
Silica aerogel (presence of CTAB)	1.33±7.5	0.45±8.7	1.51±11.3	0.72±7.5	0.94±10.1
Enhancement (%)	38.8	24	25.5	34	27.8

در شکل (۵) نمودارهای توزیع اندازه حفره‌ها برای نمونه بدون و حضور CTAB نشان داده شده‌است.

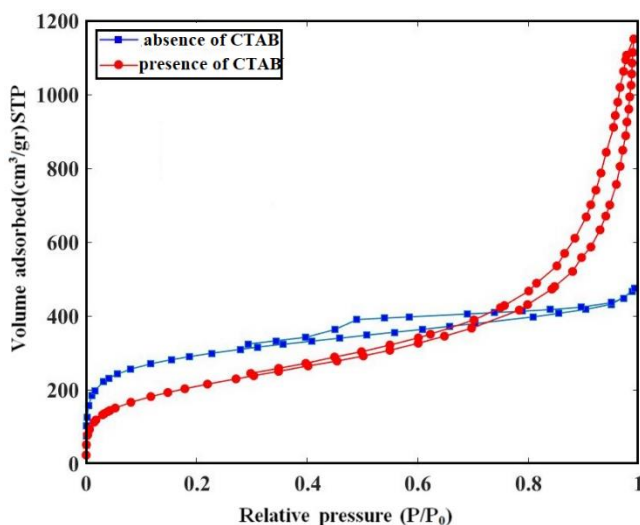
باتوجه به نمودار مشخص است که با افزودن CTAB، آئروژل با حفره‌های بیشتر تشکیل می‌شود و محدوده اندازه حفره بسیار بیشتر از نمونه بدون CTAB است. در آئروژل بدون CTAB اکثر حفره‌ها در محدوده ۱۰-۱/۲ نانومتر است، در صورتی که با افزودن CTAB محدوده اندازه حفره‌ها تا ۹۰ نانومتر افزایش می‌یابد. در شکل (۶) نتایج ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای هر دو نوع آئروژل نشان داده شده‌است.

نتایج نشان می‌دهد که افزودن CTAB باعث افزایش چشم‌گیری در اندازه، حجم حفره و مساحت ویژه آئروژل می‌شود و همچنین چگالی را کاهش می‌دهد. به عبارت دیگر افزودن CTAB منجر به کاهش چگالی (۳۳٪)، افزایش در مساحت ویژه (۵۰٪)، اندازه حفره (۱۱۰٪) و حجم حفره (۲۱۴٪) می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزودن عامل فعال سطحی و کاهش جدایش فازی، اثر هم‌افزایی حضور دو پیش‌ماده آب‌دوست و آب‌گریز در آئروژل را ایجاد کرد. ژانگ و همکارانش اثر هم‌افزایی دو پیش‌ماده TEOS و MTES را در آئروژل با افزودن عامل فعال سطحی گزارش کردند [۲۳].



شکل ۵. نمودار توزیع اندازه حفره‌های آئروژل سیلیکا در غیاب و حضور CTAB.

Figure 5. Pore size distribution diagram of silica aerogel in the absence and presence of CTAB.

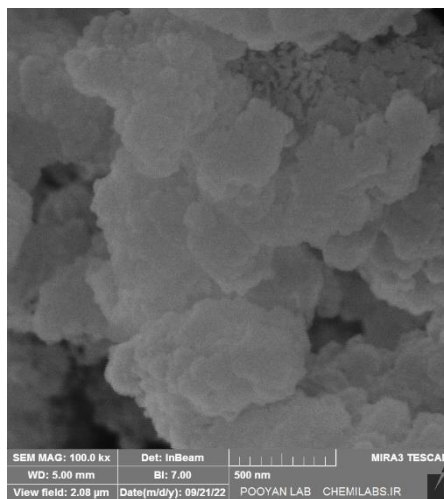


شکل ۶. ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن آئروژل سیلیکا در غیاب و حضور CTAB.

Figure 6. Nitrogen adsorption/desorption isotherm of silica aerogel in the absence and presence of CTAB.

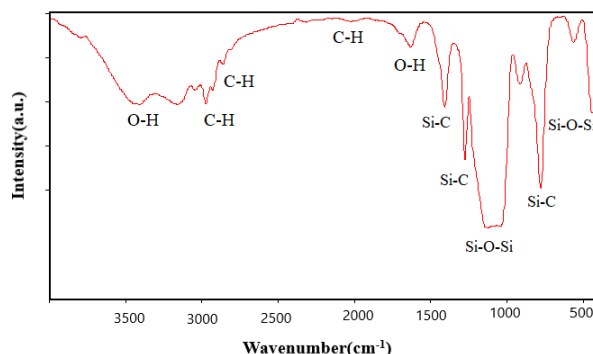
نتایج طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه FT-IR برای نمونه نهایی در شکل (۸) نشان داده شده است؛ پیک‌های جذب در 3409 cm^{-1} سانتی‌متر و 1630 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش گروه‌های OH روی آئروژل سیلیکا و مولکول‌های آب جذب‌شده فیزیکی است [۲۳]. پیک‌های جذب نزدیک به 1125 cm^{-1} و 440 به ترتیب به ارتعاشات نامتقارن، متقارن و خمشی پیوندهای سیلوکسان Si-O-Si نسبت داده می‌شوند [۲۳]. در طیف آئروژل، پیک‌های جذب جدیدی در 770 cm^{-1} و 1274 cm^{-1} مشاهده شد که مربوط به ارتعاش پیوندهای Si-C است [۱۹]. علاوه بر این، پیک‌های جذب در 2024 cm^{-1} ، 293 cm^{-1} و 2973 cm^{-1} به ارتعاش پیوند C-H نسبت داده می‌شود که نشان می‌دهد گروه‌های متیل از پیش‌ماده MTES به سطح آئروژل متصل شده‌اند.

باتوجه به نمودار مشخص است که آئروژل بدون CTAB ایزوترم بین نوع I و نوع IV با حلقه پسماند از نوع H4 دارد که نشان‌دهنده وجود مزو و میکرو حفره در این نمونه است. با افزودن CTAB در نمونه ایزوترم از نوع IV است و حلقه پسماند نوع H3 را نشان می‌دهد. حلقه پسماند H3 هیچ محدودیتی در جذب در فشارهای نسبی بالا ندارد که می‌تواند نتیجه حفره‌های غیرسخت صفحه‌ای مانند و بریده باشد [۳۲]. از آنجایی که خواص آئروژل با افزودن CTAB بهبود پیدا می‌کند، میزان جذب نمونه افزایش می‌یابد (جدول (۶)). در شکل (۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی برای آئروژل تهیه‌شده در شرایط بهینه نشان داده شده است. همان‌طور که پیدا است اندازه ذرات سیلیکا برای آئروژل با CTAB در محدوده نانومتر، حفره‌های سیلیکا آئروژل در محدوده مزو و توزیع حفره یکنواخت است.



شکل ۷. ریزساختار آئروژل سیلیکای تهیه‌شده در شرایط بهینه.

Figure 7. Microstructure of the prepared silica aerogel at optimal conditions.



شکل ۸. طیف FT-IR آئروژل سیلیکای تهیه‌شده در شرایط بهینه.

Figure 8. FT-IR spectrum of silica aerogel prepared under optimal conditions.

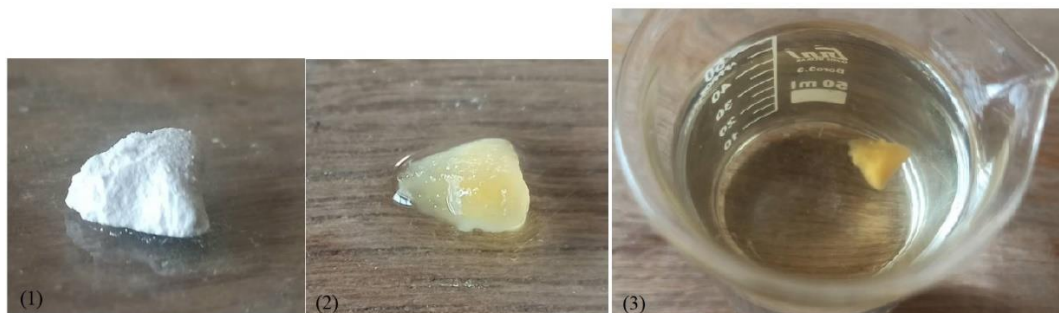
انجام شد تا از حذف کامل نفت خام از داخل حفره‌ها اطمینان حاصل شود. همان‌طور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، آئروژل روی در مخلوط نفت و آب شناور به‌نظر می‌رسد و پس از مدتی نفت را جذب کرده‌است. با توجه به تعداد زیاد گروه‌های غیر قطبی متیل موجود در سطح آئروژل، از نظر آب‌گریزی دارای سطوح کم انرژی است و از آنجایی که نفت مانند حلال‌های آلی دارای مقادیر کشش سطحی بسیار پایینی است، به‌راحتی می‌تواند سطوح آئروژل را خیس کند و به‌دلیل عملکرد مویرگی، جذب فیزیکی در داخل حفره‌های به‌هم‌پیوسته آئروژل انجام می‌گیرد. اگرچه ظرفیت جذب بعد از سیکل چهارم کاهش نشان می‌دهد، اما آئروژل شکل و ساختار اصلی خود را حفظ کرده‌است. شکل یک‌پارچه آئروژل به‌دلیل سهولت استفاده در کاربردهای عملی در مقایسه با جاذب‌های پودری، برتری آن به‌حساب می‌آید. کاهش در ظرفیت جذب احتمالاً به‌دلیل بازیافت سخت نفت خام ناشی از حفره‌های ریز در این آئروژل است.

در نهایت نتایج ظرفیت جذب آئروژل بهینه با ظرفیت جذب کربن فعال و آئروژل‌های بر پایه دو پیش‌ماده آب‌دوست و آب‌گریز تهیه‌شده در مطالعات مختلف در جدول (۷) نشان داده شده‌است. با مقایسه خواص جذب این آئروژل با آئروژل‌های تهیه‌شده در مطالعات قبلی، خواص جذب آن در بیشتر حلال‌ها مشابه و در بعضی موارد بیشتر است. با مقایسه میزان جذب آئروژل سیلیکا با داده‌های جذب در کربن فعال مشاهده شد که آئروژل تهیه‌شده، نفت را حدود ۲۰ برابر، بنزین را حدود ۵/۹ برابر، تولوئن را حدود ۴/۴ برابر و هگزان را حدود ۲/۷ برابر بیشتر از جاذب کربن فعال جذب کرده‌است. ریزساختار آئروژل در شرایط بهینه (شکل (۷)) حاوی اتصالات زیاد از ذرات همگن و کروی سیلیکا است. همچنین برای بررسی خاصیت جذب تکرارپذیر آئروژل، آزمایش جذب/واجذب نفت خام با شش سیکل انجام شد. پس از اولین مرحله قراردادن نمونه در محلول نفت خام- آب برای جذب، دفع حلال در آن در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۶ ساعت

جدول ۷. ظرفیت جذب آئروژل سیلیکای تهیه‌شده در این مطالعه با آئروژل‌های سیلیکای تهیه‌شده در مطالعات دیگر و جاذب کربن.

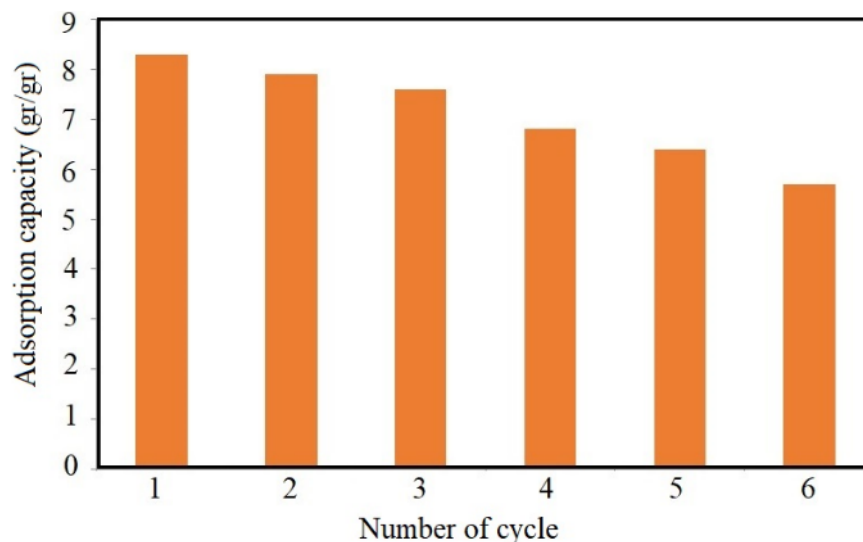
Table 7. Absorption capacity of the prepared silica aerogel in this study with aerogels prepared in other studies and carbon absorbent.

Adsorbent	Hexane (gr/gr)	Crude-Oil (gr/gr)	Toluene (gr/gr)	Gasoline (gr/gr)	Ethanol (gr/gr)	Chloroform (gr/gr)
This study	0.72±7.5	0.45±8.7	1.33±7.5	0.94±10.1	1.51±11.3	0.4±11.43
Silica aerogel [25]	6.6	7.8	7	6.9	-	
Silica aerogel [21]	4.09	5.22	-	-	
Activated carbon [25]	2.7	0.42	1.69	1.7	-	
Silica gel[33]	-	-	0.8	-	-	
Silica aerogel [33]	-	-	6	-	-	
Silica aerogel [23]	8.5	-	-	-	9.5	
Silica aerogel [22]	6.48	-	-	-	9.83	



شکل ۹. تصویر آئروژل در طول آزمایش جذب روغن، ظاهر فیزیکی آئروژل قبل (۱) و بعد از آزمایش جذب (۲).

Figure 9. The image of the aerogel during the oil absorption test, the physical appearance of the aerogel before (1) and after the absorption test (2).



شکل ۱۰. میزان جذب آئروژل در چرخه‌های مختلف جذب/واجذب مخلوط نفت خام/آب.

Figure 10. Absorption rate of aerogel in different absorption/desorption cycles of crude oil/water mixture.

ریزساختار، خواص فیزیکی و جذب آئروژل به‌طور چشم‌گیری با افزودن عامل فعال سطحی CTAB بهبود یافت. به‌عبارت دیگر افزایش در حجم حفره و مساحت ویژه آئروژل بیانگر این مطلب است که با افزودن CTAB در این نمونه جدایش فازی کاهش می‌یابد. بمقایسه خواص جذب این آئروژل با آئروژل‌های تهیه‌شده در مطالعات قبلی، خواص جذب آن در بیشتر حلال‌ها مشابه و در بعضی موارد بیشتر است. بمقایسه میزان جذب آئروژل سیلیکا با داده‌های جذب در کربن فعال مشاهده شد که آئروژل تهیه‌شده جذب بهتری از کربن فعال است. ویژگی‌های جذب تکرارپذیر نیز با انجام آزمایش‌های چرخه‌ای برای نفت خام بررسی شد و نتایج نشان داد که کاهش در ظرفیت جذب بعد از سیکل چهارم مشاهده می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

آئروژل‌های سیلیکا به‌دلیل خواص منحصربه‌فردی مانند تخلخل بسیار بالا (بیش از ۹۰٪) چگالی کم، مساحت ویژه زیاد، به‌عنوان جاذب برای دفع آلاینده‌های آلی استفاده می‌شوند. در این پژوهش، اثر مشخصه‌های pH، دمای پیرسازی، شست‌وشوی یون سدیم، حضور عامل فعال سطحی بر خواص آئروژل سیلیکا برپایه دو پیش‌ماده آب شیشه و متیل تری‌اتوکسی سیلان بررسی شد. آئروژل سیلیکای مزومتخلخل با خواصی مانند چگالی ۰/۱۰۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب، زاویه تماس ۱۴۰°، تخلخل ۹۵٪ و مساحت ویژه ۱۵۸۸ مترمربع بر گرم در شرایط محیط بازی pH= ۸/۵، پیرسازی دومرحله‌ای در دماهای ۶۰ و ۲۵°، شست‌وشوی یون سدیم و افزودن عامل فعال سطحی CTAB به‌دست آمد. نتایج نشان داد که

مراجع

- [1] Li, L., Quinlivan, P., & Knappe, D. (2002). Effects of Activated Carbon Surface Chemistry and Pore Structure on the Adsorption of Organic Contaminants from Aqueous Solution. *Carbon*, 40, 2085-2100.
- [2] Qin, Q., Ma, J., & Liu, K. (2007). Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41. *J Colloid Interface Sci*, 315(1), 80-86.
- [3] Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [4] Yi, Z., Wang, J., Tang, Q., & Cheng, Y. (2018). Photocatalytic degradation of sulfamethazine in aqueous solution using ZnO with different morphologies. *Royal Society Open Science*, 5, 171457.
- [5] Han, H., Jiang, Z., Lu, J., Zhu, J., & Xie, J.-M. (2016). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 509.
- [7] Rao, A., & Bhagat, S. (2004). Synthesis and Physical Properties of TEOS-Based Silica Aerogels Prepared by Two Step (Acid-Base) Sol-Gel Process. *Solid State Sciences – Solid State Sci*, 6: 945-952
- [8] Daneshfar, Z., (2023). Silica Aerogel Based on Sodium Silicate and Their Application, *Iranian Chemical Engineering Journal*. 22(128), 33-51, In Persian.
- [9] Liu, P., Geng, G. Q., & Wang, Y. J. (2012). Study on preparation of silica aerogels derived from silica sol. *Advanced Materials Research*, 496, 7-11.
- [10] Lee, C., Kim, G., & Hyun, S. (2002). Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying. *Journal of materials science*, 37, 2237-2241.
- [11] Torres, R. B., Vareda, J. P., Lamy-Mendes, A., & Durães, L. (2019). Effect of different silylation agents on the properties of ambient pressure dried and supercritically dried vinyl-modified silica aerogels. *Journal of Supercritical Fluids*, 147, 81-89
- [12] Júlio, M., & Ilharco, L. (2014). *Superhydrophobic hybrid aerogel powders from waterglass with distinctive applications*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 199, 29-39.
- [13] Goldfarb, D. o. L., de Pablo, J. J., Nealey, P. F., Simons, J. P., Moreau, W. M., & Angelopoulos, M. (2000). Aqueous-based photoresist drying using supercritical carbon dioxide to prevent pattern collapse. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 18, 3313-3317.
- [14] Mahadik, D., Rao, A. V., Rao, A. P., Wagh, P., Ingale, S., & Gupta, S. C. (2011). Effect of concentration of trimethylchlorosilane (TMCS) and hexamethyldisilazane (HMDZ) silylating agents on surface free energy of silica aerogels. *Journal of colloid and interface science*, 356, 298-302.
- [15] Julio, M. d. F., & Ilharco, L. M. (2017). Ambient pressure hybrid silica monoliths with hexamethyldisilazane: from vitreous hydrophilic xerogels to superhydrophobic aerogels. *ACS Omega*, 2, 5060-5070.
- [16] Stojanovic, A., Comesaña, S. P., Rentsch, D., Koebel, M. M., & Malfait, W. J. (2019). Ambient pressure drying of silica aerogels after hydrophobization with mono-, di-and tri-functional silanes and mixtures thereof. *Microporous and Mesoporous Materials*, 284, 289-295.
- [17] Nah, H. -Y., Kim, Y., Kim, T., Lee, K. -Y., Parale, V. G., Lim, C. -H., Seo, J. -Y., & Park, H. -H. (2020). Comparisonal studies of surface modification reaction using various silylating agents for silica aerogel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 96, 346-359.
- [18] Parale, V. G., Lee, K.-Y., Park, H.-H., Parale, V. G., Lee, K.-Y., & Park, H.-H. (2017). Flexible and transparent silica aerogels: An overview. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 54, 184-199.
- [19] Cheng, X., Li, C., Shi, X., Li, Z., Gong, L., & Zhang, H. (2017). Rapid synthesis of ambient pressure dried monolithic silica aerogels using water as the only solvent. *Materials Letters*, 204, 157-160.
- [20] Li, X., Yang, Z., Li, K., Zhao, S., Fei, Z., & Zhang, Z. (2019). *A flexible silica aerogel with good thermal and acoustic insulation prepared via water solvent system*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 92, 652-661.
- [21] Lin, B., Cui, S., Liu, X., Liu, Y., Shen, X., & Han, G. (2013). Preparation and adsorption property of phenyltriethoxysilane modified SiO₂ aerogel. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 28, 916-920.
- [22] Yao, C., Dong, X., Gao, G., Sha, F., & Xu, D. (2021). Microstructure and adsorption properties of MTMS/TEOS Co-precursor silica aerogels dried at ambient pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 562, 120778.
- [23] Zhang, Y., Xiang, L., Shen, Q., Li, X., Wu, T., Zhang, J., & Nie, C. (2021). Rapid synthesis of dual-mesoporous silica aerogel with excellent adsorption capacity and ultra-low thermal conductivity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 555, 120547.
- [24] Pan, Y., He, S., Gong, L., Cheng, X., Li, C., Li, Z., Liu, Z., & Zhang, H. (2017). Low thermal-conductivity and high thermal stable silica aerogel based on MTMS/Water-glass co-precursor prepared by freeze drying. *Materials & Design*, 113, 246-253.

- [25] Bargozin, H., Amirkhani, L., Moghaddas, J., & Ahadian, M. (2011). Synthesis and Application of Silica Aerogel-MWCNT Nanocomposites for Adsorption of Organic Pollutants. *Transaction F: Nanotechnology*, 17, 122-132.
- [26] Koç, F., Çok, S. S., Gizli, N., Koc, F., Sert Cok, S., & Gizli, N. (2020). Tuning the properties of silica aerogels through pH controlled sol-gel processes. *Research on Engineering Structures and Materials*, 6, 257-269.
- [27] Sachithanadam, M., & Joshi, S. C. (2016). *Silica aerogel composites*. Springer, Singapore, 15, 17.
- [28] Linhares, T., Pessoa de Amorim, M.T., Duraes L. (2019). Silica aerogel composites with embedded fibres: a review on their preparation, properties and applications, *J. Mater. Chem. A*, 7, 22768-22802.
- [29] Kanamori, K., Aizawa, M., Nakanishi, K., & Hanada, T. (2007). New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties. *Advanced Materials*, 19, 1589-1593.
- [30] Bhagat, S. D., Kim, Y.-H., Suh, K.-H., Ahn, Y.-S., Yeo, J.-G., & Han, J.-H. (2008). Superhydrophobic silica aerogel powders with simultaneous surface modification, solvent exchange and sodium ion removal from hydrogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 504-509.
- [31] Horvat, G., Pantić, M., Knez, Ž., & Novak, Z. (2022). A brief evaluation of pore structure determination for bioaerogels. *Gels*, 8, 438.
- [32] Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 82, 1059-1073.
- [33] Shi, H.X., Cui, J. T., Shen, H. M., Wu, H. K. (2014). Preparation of Silica Aerogel and Its Adsorption Performance to Organic Molecule. *Advances in Materials Science and Engineering*.